

FR 1528464

MicroPatent® Family Lookup

Stage 1 Patent Family - "Complex"				Priorities and Applications			
CC	Document Number	KD	Publication Date	CC	Application or Priority Number	KD	Application or Priority Date
<input type="checkbox"/>	AT 274365	B	19690910	AT 583067		A	19670622
				US 55972966		A	19660623
<input type="checkbox"/>	BE 700332	A	19671222	BE 700332D		A	19670622
				US 55972966		A	19660623
<input checked="" type="checkbox"/>	FR 1528464	A	19680607	FR 111551		A	19670622
				US 55972966		A	19660623
<input type="checkbox"/>	GB 1141868	A	19690205	GB 2744267		A	19670614
				US 55972966		A	19660623
<input type="checkbox"/>	NL 6702764	A	19671227	NL 6702764		A	19670223
				US 55972966		A	19660623
<input type="checkbox"/>	SE 330984	B	19701207	SE 314167		A	19670307
				US 55972966		A	19660623
<input type="checkbox"/>	US 3445420	A	19690520	US 3445420D		A	19660623
				US 55972966		A	19660623

7 Publications found.
 Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date; information on the right covers the corresponding application and priority data for each publication.
 Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)

Copyright © 2004, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent, LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 111.551

N° 1.528.464

Classification internationale :

C 08 g 47/00

Compositions d'organopolysiloxanes durcissables à une partie composante.

Société dite : DOW CORNING CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 22 juin 1967, à 16^h 7^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 29 avril 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 23 du 7 juin 1968.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 23 juin 1966, sous le n° 559.729, aux noms de MM. Gust John KOOKOOTSEDES et Edwin Paul PLUEDDEMANN.)

La présente invention concerne de nouvelles compositions d'organopolysiloxanes à une partie composante qui sont durcissables en présence de métaux du groupe du platine au moyen de la réaction d'addition entre l'hydrogène lié au silicium (HSi=) et des radicaux d'hydrocarbures monovalents non saturés en position terminale. Plus particulièrement, la présente invention concerne de nouveaux inhibiteurs pour la réaction de durcissement indiquée qui permettent le stockage des organopolysiloxanes durcissables en présence d'un catalyseur de durcissement pendant des laps de temps considérables sans durcissement.

Des compositions de silicones qui sont durcissables par la réaction de groupements =SiH et de radicaux d'oléfines non saturés en position terminale liés au silicium sont bien connues et sont décrites dans des brevets comme le brevet français n° 1.163.492 et le brevet français n° 1.417.370, mais on ne savait pas jusqu'à présent que des matières organiques qui contiennent une non-saturation acétylénique et qui ont un point d'ébullition d'au moins 25 °C servent d'excellents inhibiteurs de durcissement pour les compositions ci-dessus.

La présente invention concerne une composition durcissable comprenant (1) un polymère organo-silicique ayant une moyenne de un à trois substituants organiques monovalents par atome de silicium, choisis parmi les radicaux d'hydrocarbures et les radicaux d'hydrocarbures halogénés exempts de non-saturation aliphatique et les radicaux cyano-alcoyles, au moins un radical d'oléfine monovalent non saturé en position terminale étant présent par molécule de (1), les autres valences des atomes de silicium du polymère organosilicique étant satisfaites par des substituants divalents reliant des atomes de Si adjacents et choisis parmi les atomes d'oxygène, les radicaux d'hydrocarbures divalents exempts de non-saturation acétylénique, les radicaux diva-

lents d'éthers d'hydrocarbures exempts de non-saturation acétylénique et les radicaux divalents d'halogéno-arylènes ; (2) un composé organosilicique contenant au moins un atome d'hydrogène lié au silicium par molécule, ayant aussi une moyenne de jusqu'à deux substituants organiques monovalents par atome de silicium, choisis parmi les radicaux d'hydrocarbures exempts de non-saturation aliphatique, les radicaux d'hydrocarbures halogénés exempts de non-saturation aliphatique, et les radicaux cyano-alcoyles, les autres valences des atomes de silicium étant satisfaites par des substituants choisis parmi les atomes d'oxygène divalents, les radicaux d'hydrocarbures divalents exempts de non-saturation aliphatique, les radicaux divalents d'éthers d'hydrocarbures exempts de non-saturation aliphatique et les radicaux divalents d'halogéno-arylènes, ces radicaux divalents reliant des atomes de silicium, la somme du nombre moyen de radicaux d'oléfines monovalents non saturés en position terminale par molécule de (1) et du nombre moyen d'atomes d'hydrogène liés au silicium par molécule de (2) étant supérieure à 3, (3) un catalyseur au platine à raison d'au moins 0,5 partie par million de platine par rapport aux poids combinés de (1) et (2), et (4) un composé organique ayant un point d'ébullition d'au moins 25 °C, et au moins un groupement —C=C—, ce composé organique étant exempt d'azote, de carboxyles, de phosphore, de groupement mercapto et de groupements carbonyle en position α par rapport à des atomes de carbone aliphaticement non-saturés, 2 molés au moins de —C=C— étant présentes par mole de platine présente.

Le terme « durcissable » quand on l'utilise ici veut dire que les compositions de la présente invention sont capables de former des compositions de masse moléculaire plus élevée.

Il est préférable que l'ingrédient (1) contienne une moyenne d'au moins deux radicaux d'oléfines non-saturés en position terminale par molé-



cule, et que l'ingrédient (2) contienne une moyenne d'au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium par molécule afin de permettre à la réaction de durcissement de se produire pour former des produits de masse moléculaire très élevée qui sont utiles comme gommes, élastomères, etc; mais des matières ayant un plus bas degré de durcissement peuvent être utilisées comme gels diélectriques fluides, produits d'étanchéité, et autres matières dans le cas où il est avantageux de provoquer le durcissement d'une matière moins visqueuse en une matière plus visqueuse.

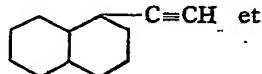
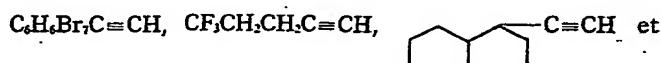
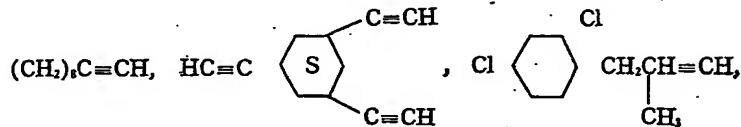
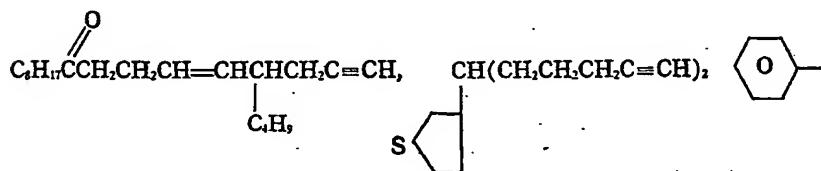
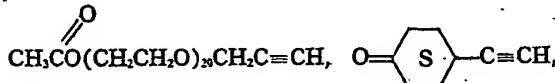
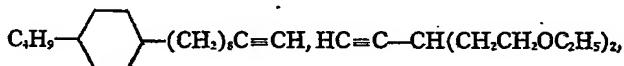
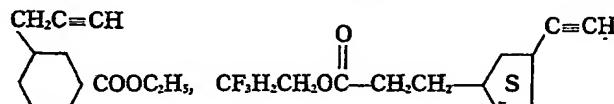
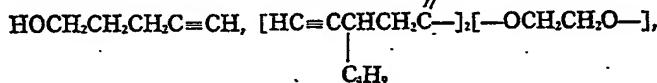
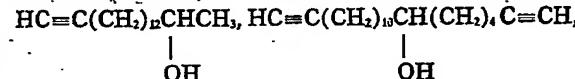
Quand l'un des ingrédients (1) et (2) ou quand tous deux contiennent plus de deux de leurs radicaux d'oléfines et SiH respectifs, il se forme un plus grand nombre de liaisons intermoléculaires et on obtient d'une manière correspondante un durcissement plus poussé. Les diverses techniques pour régler la densité de réticulation d'une matière durcie donnée sont bien connues de l'homme de l'art, et n'ont pas besoin d'être étudiées ici en détail.

Les compositions de la présente invention sont plus lentes à durcir dans des conditions compa-

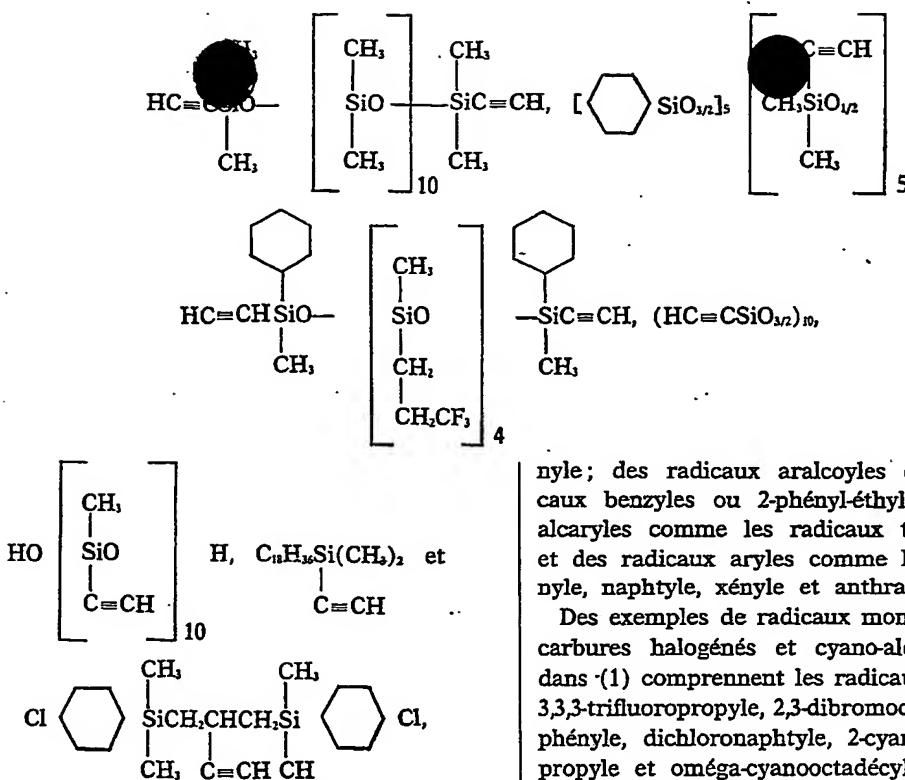
rables qu'une composition équivalente qui ne contient pas d'ingrédient (4). Elles sont plus souples d'emploi que les compositions contenant des inhibiteurs comme le benzotriazole parce que les inhibiteurs de la présente invention sont généralement éliminés de la composition durcissable par volatilisation quand la composition n'est pas dans un récipient fermé. Le résultat est que les compositions selon la présente invention peuvent être prévues pour durcir à la température ambiante ou à basse température à l'air libre, tout en présentant une plus haute inhibition au durcissement tant qu'elles sont à l'abri de l'air.

Il est préférable que l'ingrédient (4) ait un point d'ébullition pas plus élevé que 250 °C sous la pression atmosphérique. L'ingrédient (4) doit avoir un point d'ébullition d'au moins 25 °C afin qu'on évite une volatilisation et un durcissement trop rapides.

L'ingrédient (4) peut être n'importe quel composé organique tel que décrit, par exemple :



$\text{C}=\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$. Sont utilisables aussi, des composés du silicium à substitutions alcynyles comme :



et les matières acétyléniques indiquées dans les exemples.

L'ingrédient (4) est de préférence un alcool acétylénique secondaire ou tertiaire, et il est de préférence présent à une concentration d'eau moins 0,1 pour cent en poids.

L'ingrédient (3) peut être n'importe quel catalyseur au platine, par exemple du platine déposé sur du charbon de bois ou de l'alumine, de l'acide chloroplatinique, ou le produit de réaction de l'acide chloroplatinique et d'oléfines ou de composés organosiliciques contenant des radicaux d'oléfines.

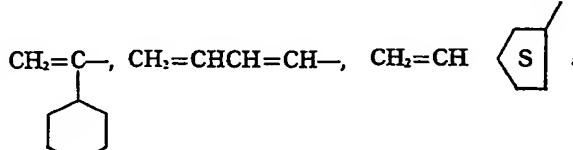
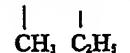
Les ingrédients (1) et (2) sont des matières connues et ils sont décrits dans le brevet français n° 1.360.908 ainsi que dans de nombreuses autres références.

Le composé organosilicique (1) peut être une résine, un fluide ou un haut polymère ne s'écoulant pratiquement pas comme on en utilise d'une manière classique dans la fabrication des caoutchoucs de silicones. Tout radical monovalent d'hydrocarbure, d'hydrocarbure halogéné ou cyano-alcoyle qui peut être utilisé avec des composés organosiliciques comme spécifié ci-dessus est utilisable dans le constituant (1). Les exemples de radicaux d'hydrocarbures monovalents utilisables comprennent, notamment, des radicaux alcoyles comme les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tert-butyle, octadécyle ou myricle; des radicaux cyclo-alcoyles comme les radicaux cyclo-pentyle ou cyclohexyle; des radicaux alcényles comme les radicaux vinyle ou cyclohex-

nyle; des radicaux aralcoyles comme les radicaux benzyles ou 2-phényl-éthyle; des radicaux alcaryles comme les radicaux tolyle ou xylyle; et des radicaux aryles comme les radicaux phényle, naphtyle, xényle et anthracyle.

Des exemples de radicaux monovalents d'hydrocarbures halogénés et cyano-alcoyles utilisables dans (1) comprennent les radicaux chlorométhyle, 3,3,3-trifluoropropyle, 2,3-dibromocyclopentyle, iodophényle, dichloronaphthyle, 2-cyanoéthyle, 2-cyano-propyle et oméga-cyanoctadécyle.

Des exemples de radicaux d'oléfines monovalents non-saturés en position terminale sont les radicaux allyle, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CH}-$,



$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_5$ et n'importe quel autre radical d'hydrocarbure monovalent contenant $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-$.

Le radical vinyle est préféré.

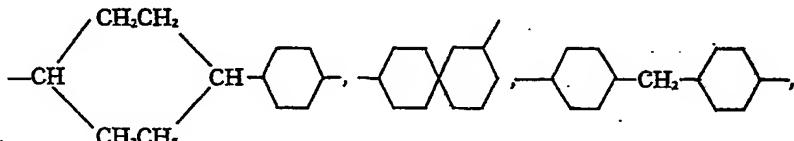
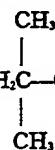
Les radicaux organiques monovalents dans (1) peuvent être identiques ou différents. Les radicaux d'oléfines non-saturés en position terminale peuvent également être identiques ou différents. Les composés organosiliciques (1) et (2) peuvent être chacun des copolymères ou des mélanges de copolymères.

Les autres valences des atomes de silicium dans le composé organosilicique (1) sont satisfaites par l'oxygène divalent, par des radicaux d'hydrocarbures divalents, des radicaux divalents d'éthers d'hydrocarbures et des radicaux divalents d'halogéno-arylènes comme décrit ci-dessus.

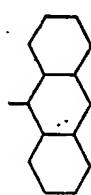
L'une quelconque ou plusieurs de ces liaisons divalentes peuvent être présentes dans le constituant (1).

Les exemples de radicaux divalents qui peuvent être utilisés dans le constituant (1) comprennent, par exemple, des radicaux d'hydrocarbures

comme $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CH}_2\text{CH}-$, $-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$,

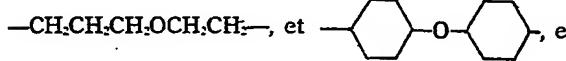


$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, et

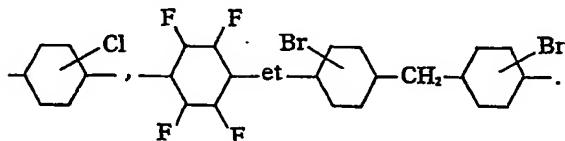


des radicaux d'éthers d'hydrocarbures

comme $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2-$,



et des radicaux halogéno-arylènes comme :



Diverses préparations de matières qui peuvent être l'ingrédient (1) sont bien connues de l'homme de l'art. Les radicaux monovalents peuvent être fixés, par exemple, par ce qu'on appelle le « procédé direct » ou par des réactions de Grignard, ou dans certains cas par une pseudo-réaction de Friedel et Crafts. D'autres réactions normalement utilisées pour introduire des radicaux organiques peuvent être utilisées aussi. L'oxygène lié au silicium est introduit par hydrolyse d'un groupement hydrolysable (comme un halogène, un radical alkoxy ou acyloxy) sur le silicium, ainsi qu'il est bien connu de l'homme de l'art. Des radicaux organiques divalents peuvent être introduits par une synthèse du type de Wurtz ou une réaction de Grignard, etc.

L'ingrédient (2) peut être n'importe quel composé tel que défini ci-dessus. Des exemples des substituants qui peuvent être trouvés dans l'ingrédient (2) sont mentionnés ci-dessus, et des procédés pour les préparer sont bien connus.

Il est préférable que l'ingrédient (1) et l'ingrédient (2) soient des organopolysiloxanes. L'ingrédient

(1) est de préférence un organopolysiloxane ayant une moyenne de 1,98 à 2,05 groupements par atome de silicium qui sont choisis parmi les radicaux vinyle, méthyle, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle, et ayant une moyenne de 2 à 5 groupements vinyle par molécule, tandis que l'ingrédient (2) est de préférence un organopolysiloxane ayant une moyenne de 3 à 75 atomes d'hydrogène liés au silicium par molécule.

Les divers procédés connus peuvent être utilisés pour mélanger les ingrédients de la présente invention, par exemple en codispersant les ingrédients dans un solvant ou un autre agent dispersant liquide comme un véhicule d'émulsion, ou par laminage ou malaxage.

Les compositions de la présente invention sont fréquemment renforcées dans leur état durci par l'addition d'une charge, par exemple des fibres de verre, le quartz, l'alumine ou la terre d'infusoires ; des suies, hydrogels ou aérogels de silice ; la silice rendue hydrophobe par traitement par le triméthylchlorosilane, l'hexaméthyldisilazane, le triphényltriméthylcyclotrisiloxane, etc ; ou d'autres charges connues.

D'autres additifs peuvent aussi être inclus, par exemple des adjuvants de durcissement par compression, des plastifiants organosiliciques et organiques et des agents extenseurs réactifs pour abaisser le prix de revient de la matière et réduire la viscosité, en particulier ceux qui peuvent se greffer dans la matière au durcissement, par exemple le styrène.

Le rapport molaire entre les radicaux aliphaticiens non-saturés dans (1) et les atomes d'hydrogène liés au silicium dans (2) peut être une considération importante, et ce rapport est compris de préférence entre 0,67 et 1,5. Toutefois, il existe des cas où un équilibre entre ces deux quantités est sans importance. Par exemple, si un constituant (1) a une moyenne de six groupements aliphaticiens non-saturés par molécule, l'utilisation de quantités molaires égales d'atomes d'hydrogène liés au silicium peut bien donner un durcissement excessif pour l'utilisation finale désirée. Dans ce cas, on peut donc utiliser moins d'une quantité molaire égale de

SiH, pour obtenir le degré de durcissement désiré. Toutefois, quand un maximum de stabilité est nécessaire, il est préférable d'équilibrer les quantités molaires d'atomes d'hydrogène liés au silicium dans (2) avec les radicaux aliphaticiens non-saturés dans (1).

Les compositions de la présente invention sont utilisables comme matières pour élastomères stables ou comme produits d'enrobage. En fonction, en partie, de la volatilité de l'ingrédient (4) particulier que l'on choisit d'utiliser, on peut préparer des matières durcissant à la température ambiante ou à basse température qui sont relativement stables quand elles sont enfermées dans un récipient à l'abri de l'air, ou des matières vulcanisables à haute température qui sont relativement stables quand elles sont exposées à l'air à la température ambiante.

La plupart des compositions de la présente invention peuvent être durcies par chauffage tandis qu'elles sont à l'abri de l'air, si on le désire.

Les compositions de la présente invention présentent fréquemment une particulièrement forte inhibition au durcissement quand elles sont dispersées dans un diluant volatil, par exemple des solvants organiques comme le xylène, le toluène, l'heptane, la méthylisobutylcétone, l'isopropanol, le tétrahydrofurane, l'oxyde de butyle, le 1,1,1-trichloroéthane, le chlorobenzène, le trichlorotrifluoroéthane et le chloroforme. L'eau peut être utilisée comme diluant dans des conditions où il y a peu d'hydrolyse des liaisons SiH présentes.

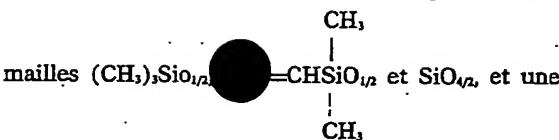
Il est préférable que le diluant constitue de 60 à 99 pour cent du poids de la dispersion.

Quand on laisse évaporer la dispersion ci-dessus, la composition de la présente invention durcit de la manière usuelle. Ces dispersions sont donc utiles comme compositions de revêtement pour le métal, le bois, le verre, etc.

Les compositions de la présente invention peuvent être conçues de manière à donner par durcissement des résines thermodurcissables, des élastomères tenaces et des gels de divers types qui sont utiles pour enrobage et encapsulage. La nature du produit dépend principalement de la densité de réticulation et de sa distribution, et la préparation des divers produits est à la portée de l'homme de l'art.

Les exemples non limitatifs suivants montrent bien comment la présente invention peut être mise en œuvre.

Exemple 1. — On prépare plusieurs échantillons de 10 grammes d'un produit d'enrobage du type silicone non durcie du commerce contenant un diméthylpolysiloxane à groupements vinyle terminaux d'une viscosité de 2000 cSt à 25 °C, un méthylhydrogénopolysiloxane à groupements triméthylsiloxane terminaux contenant environ 35 groupements SiH environ, un terpolymère de



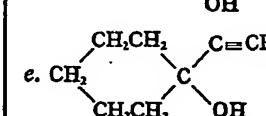
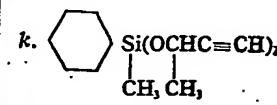
quantité catalytique (environ 5 parties par million) de platine sous la forme d'une solution d'acide chloroplatinique; dans des proportions telles qu'il y ait des nombres à peu près égaux de mailles $=SiH$ et $=SiCH=CH_2$ présentes.

On ajoute les inhibiteurs suivants aux échantillons ci-dessus. Des pellicules des échantillons ci-dessus sont ensuite abandonnées à elles-mêmes à la température ambiante, et d'autres pellicules sont chauffées à 100 °C, tandis que les portions résiduelles des échantillons sont enfermées dans des flacons et abandonnées à elles-mêmes à la température ambiante ou chauffées à 100 °C.

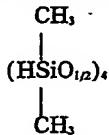
Les résultats sont donnés dans le tableau qui suit l'exemple 5.

Exemple 2. — Dans des flacons contenant 55 g du produit d'enrobage non durci, catalysé au platine; de l'exemple 1, on ajoute les composés inhibiteurs suivants dans des proportions telles qu'il y ait 0,0031 mole de $(-C\equiv C-)$ par échantillon.

Une pellicule de 0,32 cm d'épaisseur de chaque produit d'enrobage est ensuite exposée à l'air tandis que le reste de l'échantillon est enfermé dans son flacon et abandonné à lui-même à la température ambiante. Le temps de gélification dans chaque cas est le suivant :

Inhibiteur	Temps de gélification (jours)	
	Pellicule de 0,32 cm	Flacon fermé
a. 2-éthynylisopropanol	1	47
b. 2-éthynylbutane-2-ol	1	66
c. 1-hexyne-3-ol	1	14
CH ₂ CH ₃		
d. $CH_3(CH_2)_2CH-CHC\equiv CH$	2	32
OH		
e. CH_3  OH	2	82
f. 2,5-diméthyl-3-hexyne-2,5-diol	5	~ 105
g. 3,6-diméthyl-4-octyne-3,6-diol	5	32
h. 2,4,7,9-tétraméthyl-5-décyne-4,7-diol	8	~ 32
i. 3,5-diméthyl-1-hexyne-3-ol ...	2	~ 105
CH ₃		
j. $CH_3C-C\equiv CH$	1	82
k.  CH ₃ CH ₃	109	Non durci après 178 jours
l. Diphenylacétyle	2	2

Exemple 3. — On prépare une matière pour élastomère à partir des ingrédients suivants : 100 parties en poids d'une gomme silicone à groupements vinyl terminaux consistant essentiellement en mailles de 3,3,3-trifluoropropylméthylsiloxane, 20 parties d'une silice à grande surface spécifique qui a été rendue hydrophobe par traitement par le sym-tris-3,3,3-trifluoropropyltriméthylcyclotrisiloxane en présence d'ammoniac, une trace d'une solution d'acide chloroplatinique en quantité suffisante pour fournir une concentration d'environ 5 parties par million de platine, 1,75 partie de $(CF_3CH_2CH_2SiO_{1/2})_2$ —



et 0,1 partie de 2-éthynylisopropanol.

La matière pour élastomère ci-dessus est malaxée, désaérée et enfermée dans un récipient. Elle reste non durcie lors d'un stockage à la température ambiante pendant plus de 7 jours.

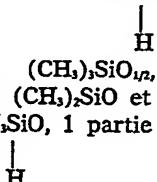
Une portion de la matière pour élastomère est extrudée sur une plaque sous la forme d'une bande mince et exposée à l'air à la température ambiante. Une croûte se forme sur la matière pour élastomère en une heure environ.

Une bande mince de la matière pour élastomère est chauffée à 150 °C. Elle durcit en un élastomère tenace en moins d'une heure.

Exemple 4. — On forme un mélange de 100 parties en poids d'une gomme de diméthylpolysiloxane à groupements terminaux de diméthylvinylsiloxane contenant 0,142 mole pour cent de mailles de méthylvinylsiloxane, 55 parties de silice en poudre ayant une surface spécifique de 200 m²/g, 8 parties d'un fluide diméthylpolysiloxane hydroxylé, 5 parties de diphenylsilane diol et 1 partie d'un fluide méthylvinylpolysiloxane.

On chauffe ce mélange pendant 3 heures à 177 °C.

A 100 parties du mélange ci-dessus, on ajoute 10 parties d'oxyde d'aluminium trihydraté, 1,5 partie d'un copolymère fluide de 1,9 partie molaire de mailles $(CH_3)_2SiO_{1/2}$, 0,1 partie molaire de



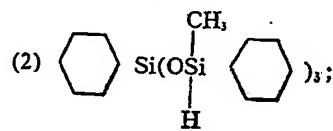
mailles $(CH_3)_2SiO_{1/2}$, 4,9 parties molaires de mailles $(CH_3)_2SiO$ et 3,1 parties molaires de mailles CH_3SiO , 1 partie d'un produit de réaction de

reste non durcié pendant plusieurs semaines à la température ambiante.

Quand on chauffe une bande du mélange dans l'air à 100 °C, elle forme un élastomère durci en une heure environ, qui a une résistance au déchirement à la matrice B, de 13,36 kg/cm², une résistance à la traction de 87,9 kg/cm² et un allongement de 590 % environ.

Exemple 5. — Quand on mélange les ingrédients suivants dans des proportions telles que les moles de =SiH et les liaisons aliphaticolement non saturées soient en nombres à peu près égaux, on forme des mélanges durcissables ayant un temps de durcissement prolongé, en particulier quand on les maintient à l'abri de l'air :

A. (1) Un terpolymère à groupements terminaux de méthylphényl-5-hexénylsiloxane formé de quantités molaires égales de diphenylsiloxane, diméthylsiloxane et phénylethylsiloxane, ayant une viscosité de 50 000 cSt à 25 °C ;



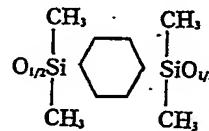
(3) 0,01 pour cent en poids, par rapport à (1) et (2), de carbone platinisé ;

(4) 0,5 pour cent en poids, par rapport à (1) et (2), de :

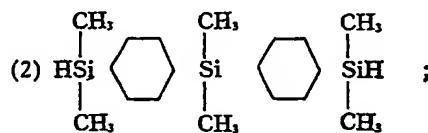


(5) 20 pour cent en poids, par rapport à (1) et (2), de noir de carbone.

B. (1) Un polymère à groupement dialydméthyle terminaux contenant 50 moles pour cent de mailles d'éthylmethylsiloxane, 5 moles pour cent de mailles d'octadécylmethylsiloxane, 20 moles pour cent de mailles de 2-phénylpropylmethylsiloxane, et 25 moles pour cent de mailles

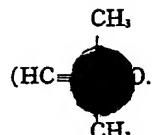


ayant une viscosité de 250 000 cSt à 25 °C ;



3) 0,01 pour cent en poids, par rapport aux poids de (1) et (2), du produit de réaction de l'acide chloroplatinique et du diphenyldiméthylvinylsiloxane ; et

(4) 2 pour cent en poids, par rapport aux poids de (1) et (2), de :

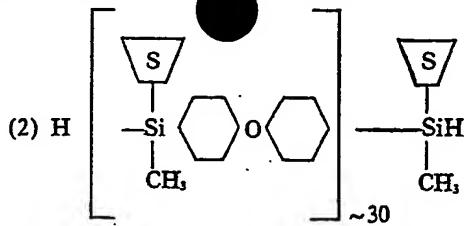


C. (1) Un mélange de :

a. 40 parties en poids d'un fluide β -cyanoéthyl-méthylpolysiloxane à groupements terminaux diméthylvinylsiloxy ayant une viscosité de 900 cSt à 25 °C ; et

b. 60 parties d'un copolymère à groupements hydroxyles terminaux contenant 80 moles pour cent de mailles chlorophénylméthylsiloxane et

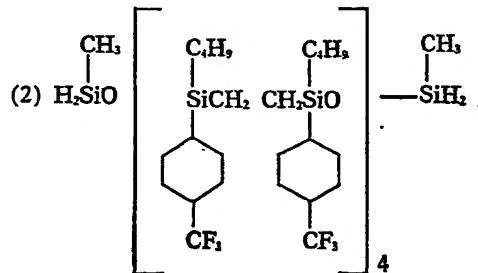
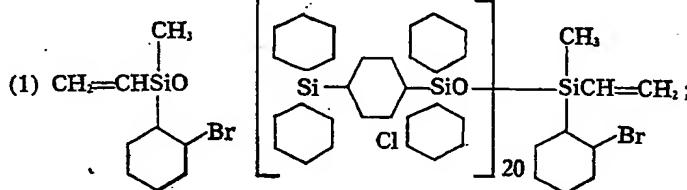
20 moles pour cent de mailles de tolylvinylsiloxane ayant une viscosité de 10 000 cSt à 25 °C ;



(3) 0,0005 pour cent en poids, par rapport aux poids de (1) et (2), d'acide chloroplatinique ; et
 (4) 1 pour cent en poids, par rapport aux poids de (1) et (2), de :



D.

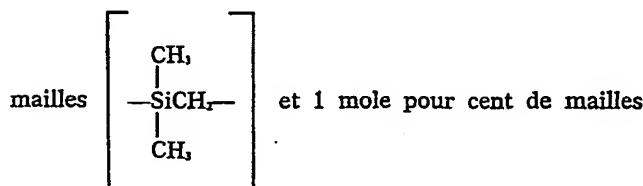


(3) Le catalyseur de C ci-dessus ; et

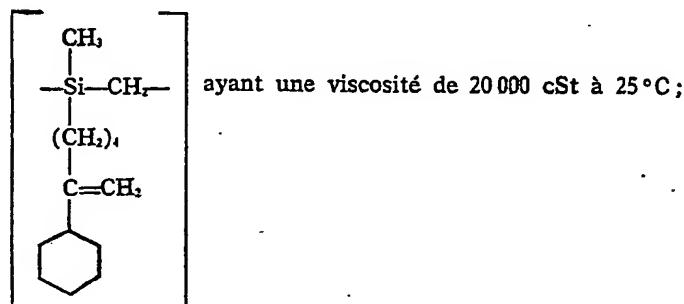
4) 0,5 pour cent en poids par rapport aux

poids de (1) et (2), de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$.

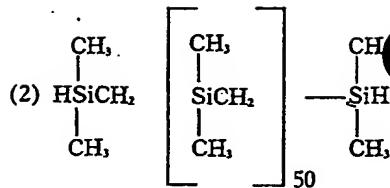
E. (1) Un copolymère de 99 moles pour cent de



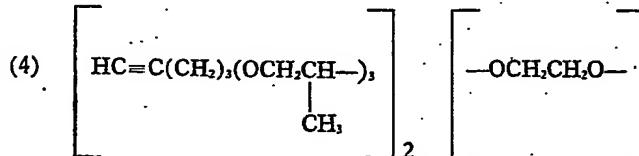
mailles et 1 mole pour cent de mailles



ayant une viscosité de 20 000 cSt à 25 °C ;



(3) Le catalyseur de C ci-dessus ; et 2 pourcent en poids, par rapport aux poids de (1) et (2), de



Inhibiteur	Quan-tité	Pellicule à la tempé- rature ambiante		Pellicule à 100 °C temps de dur- cissement	Flacon fermé laissé à la température ambiante	Flacon fermé chauffé à 100 °C temps de gélifi- cation
		Après 1 jour	Après 3 jours			
a. Néant	—	Durcie	Durcie	10	Gel en 12 heures	15
b. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}\equiv\text{CH}$	0,02	Collante	Durcie	45	Pas de changement en 3 jours	30
c. <i>Idem</i>	0,10	»	»	45	<i>Idem</i>	> 600
d. Butyne-2	0,02	Durcie	»	15	Gel en 16 heures	20
e. <i>Idem</i>	0,10	Collante	»	15	Gel en 32 heures	30
f. $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}\equiv\text{CH}$	0,02	Poisseeuse	»	30	Pas de changement en 3 jours	450
g. <i>Idem</i>	0,10	»	»	40	<i>Idem</i>	> 600
h. Phénylacrylène	0,02	»	»	15	Gel en 32 heures	15
i. <i>Idem</i>	0,10	Collante	»	15	Pas de gel en 3 jours	15
j. Le produit d'alcoolysé de $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\equiv\text{CH}$ et						
OH						
triméthoxysilane	0,02	Liquide	Collante	45	Pas de changement en 3 jours	75
k. <i>Idem</i>	0,10	Liquide	Liquide	40	<i>Idem</i>	> 600
l. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_3$	0,10	»	»	30	Pas de gel en 3 jours	100

RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

1° Une composition durcissable comprenant :
 (1) Un polymère organosilicique ayant une moyenne de 1 à 3 substituants par atome de silicium choisis parmi les radicaux d'hydrocarbures monovalents exempts de non-saturation acétylénique, les radicaux monovalents d'hydrocarbures halogénés exempts de non-saturation aliphatique et les radicaux cyanoalcoyles, au moins un radical d'oléfine monovalent non saturé en position terminale étant présent par molécule de (1), les autres valences des atomes de silicium du polymère organosilicique étant satisfaites par des substituants divalents choisis parmi les atomes d'oxygène, les radicaux d'hydrocarbures exempts de non-saturation acétylénique, les radicaux d'éthers d'hydrocarbures exempts de non-saturation acétylénique et les radicaux d'halogéno-arylènes, ces radicaux divalents reliant des atomes de silicium ;

(2) Un composé organosilicique contenant au moins un atome d'hydrogène lié au silicium par molécule, ayant aussi une moyenne de jusqu'à deux substituants monovalents par atome de silicium, choisis parmi les radicaux d'hydrocarbures exempts de non-saturation aliphatique, les radicaux d'hydrocarbures halogénés exempts de non-saturation aliphatique et les radicaux cyanoalcoyles, les autres valences des atomes de silicium étant satisfaites par des radicaux divalents choisis parmi les atomes d'oxygène, les radicaux d'hydrocarbures exempts de non-saturation aliphatique, les radicaux d'éthers d'hydrocarbures exempts de non-saturation aliphatique et les radicaux halogéno-arylènes, ces radicaux divalents reliant des atomes de silicium, la somme du nombre moyen de radicaux d'oléfines monovalents non saturés en position terminale par molécule de (1) et du nombre moyen d'atomes d'hydrogène liés au silicium par molécule de (2) étant supérieure à 3 ;

(3) Un catalyseur au platine à raison d'au moins 0,5 partie par million de platine par rapport aux poids combinés (1) et (2); et

(4) Un composé organique ayant un point d'ébullition d'au moins 25 °C et au moins un groupement $-\text{C}=\text{C}-$, ce composé organique étant exempt d'azote, de carboxyles, de phosphore, de groupements mercapto et de groupements carbonyle en position α par rapport à des atomes de carbone aliphaticement non-saturés, 2 moles au moins de $-\text{C}=\text{C}-$ étant présentes par mole de platine présente.

2° Une composition selon 1°, dans laquelle l'ingrédient (4) est un alcool secondaire ou tertiaire acétyléniquement non saturé, l'éthynylisopropanol, le 3,5-diméthyl-1-hexyne-3-ol, l'isopropényl-acétylène ou le 2-éthynylbutane-2-ol.

3° Une composition selon 1°, dans laquelle l'ingrédient (1) est un organopolysiloxane ayant une moyenne de 1,98 à 2,05 groupements par atome

de silicium, qui sont choisis parmi les groupements vinyle, méthyl-phényle et 3,3,3-trifluoropropyle, et ayant une moyenne de 2 à 5 groupements vinyle par molécule.

4° Une composition selon 1°, dans laquelle l'ingrédient (2) est un organopolysiloxane ayant une moyenne de 3 à 75 atomes d'hydrogène liés au silicium par molécule.

5° Une composition selon 1°, dans laquelle l'ingrédient (3) contient de l'acide chloroplatinique.

6° Une composition selon 1°, qui contient une charge de silice.

7° Une composition selon 1°, dans laquelle l'ingrédient (4) a un point d'ébullition sous la pression atmosphérique qui n'est pas au-dessus de 250 °C.

Société dite : DOW CORNING CORPORATION

Par procuration :

L. A. DE BOISSE